

Foto: Daniel Ayub Coutinho



Termogravimetria de Cascas de Arroz

José Manoel Marconcini¹
Rodrigo Martins de Oliveira²

A produção mundial de arroz está em torno de 590 milhões de toneladas por ano, sendo que 1,8% desse total corresponde à produção brasileira no período de 2001. A lavoura orizícola tem grande importância econômica para o Brasil, sendo que no ano de 2000 a produção, no valor de R\$ 3,34 bilhões, representou 6,7% do valor bruto da produção agrícola nacional (R\$ 49,75 bilhões). Apenas a soja, o milho, o café e a cana-de-açúcar têm valor bruto maior do que a orizicultura. A orizicultura irrigada é responsável por 65% da produção nacional e desse total, 60% corresponde a produção da região Sul. (IMPORTÂNCIA..., 2005).

A casca de arroz, resíduo gerado pela produção, possui um elevado poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg, o qual corresponde a 33% da capacidade térmica do petróleo (KAPUR, 1985)), e vem substituindo a lenha empregada na geração de calor nos secadores de grãos. Esta utilização, ainda que pequena (somente 30% do montante), apresenta-se como uma alternativa para o aproveitamento desse resíduo. Porém, se a queima da casca não for controlada, gera-se um outro resíduo, a cinza da casca de arroz, que contém, além de matéria orgânica remanescente, pó de sílica, com partículas de forma acicular, que quando em inaladas, podem ocasionar doenças ao sistema respiratório, como a silicose, e em contato com a pele, irritação. As cascas de arroz, assim como as cinzas excedentes, são depositadas a céu aberto em beiras de estrada e margens de rios (SOUZA et al., 2002; DELLA et al., 2006; ROMANO et al., 2006).

A casca de arroz, por se tratar de um produto de origem vegetal, é composta, em sua maioria, por celulose e hemicelulose, que correspondem a 50% do peso seco da casca; a lignina também está presente e corresponde a 26% da massa seca; óleos, proteínas, etc correspondem a 4%. Os 20% restantes correspondem aos compostos inorgânicos, sendo que 94% desse total é formada pela sílica, enquanto os 6% restantes consistem de K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 em concentrações decrescentes (HOUSTON, 1972; GALLO et al., 1974).

A composição de orgânicos e inorgânicos das cascas de arroz depende de vários fatores, tais como variedade, tipo de solo, condições climáticas e adubação. A sílica amorfa e a sílica branca podem ser extraídas a partir da casca e do caule das plantas de arroz, originando um material de alta área superficial.

O objetivo deste trabalho é a caracterização de casca de arroz por termogravimetria, demonstrando o potencial da técnica aplicada a este resíduo agrícola, e a caracterização dos resíduos de queima da casca de arroz por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a mudança na massa da amostra é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo (WENDLANDT, 1986). Três modos de termogravimetria são amplamente utilizados:

¹Eng. de Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, marconcini@cnpdia.embrapa.br

²Eng. Químico, Graduando, UFSCar, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, rmosor@gmail.com

- a) Termogravimetria isotérmica, em que a variação na massa da amostra é analisada como uma função do tempo à temperatura constante;
- b) Termogravimetria quasi-isotérmica, em que a amostra é aquecida até massa constante em cada uma das séries de aumento de temperatura;
- c) Termogravimetria dinâmica, em que a amostra é aquecida em um ambiente em que a temperatura varia de maneira predeterminada, preferencialmente a uma razão linear.

A curva obtida de variação mássica versus temperatura (denominada curva TG) fornece informação referente à estabilidade térmica e composição da amostra inicial, a estabilidade e composição de qualquer composto intermediário que possa ser formado, e a composição do resíduo, se houver algum. Para gerar informação útil com essa técnica, a amostra deve apresentar um produto volátil, que é gerado por vários fenômenos físicos e químicos. Exceto pelas variações mássicas, a maior parte das informações obtidas da curva TG é de natureza empírica em que a transição de temperaturas é dependente de parâmetros do equipamento e da amostra.

A estabilidade térmica de uma substância ou amostra é definida como um termo geral que indica a habilidade de uma substância em manter suas propriedades inalteradas sob aquecimento. De um ponto de vista prático, ela deve estar relacionada com o ambiente imposto material (atmosfera inerte, oxidante ou redutora, faixa de temperatura, etc.) e as funções desempenhadas pela substância (adsorção de voláteis, catalisador, etc.). A termogravimetria é uma técnica útil para estudar a capacidade da substância de manter sua massa inalterada sob várias condições. Como toda técnica de análise, existem fatores que influenciam os resultados. No caso da termogravimetria, esses fatores são provenientes das características instrumentais e da amostra.

Alguns dos fatores provenientes das características instrumentais:

- a) Razão de aquecimento: influencia nas temperaturas inicial e final da reação de degradação e na diferença entre essas temperaturas. As temperaturas são maiores para razões de aquecimentos altas. Para razões de aquecimento rápidas, o patamar final (correspondente à massa de resíduos inorgânicos) é atingido em menor tempo, enquanto para razões lentas, a formação de compostos intermediários é melhor evidenciada;
- b) Atmosfera do forno: as temperaturas do processo de degradação são diferentes de acordo com o tipo de atmosfera do processo. As temperaturas da reação para atmosferas oxidativas são menores que as para atmosferas inertes e redutoras;
- c) Geometria do porta-amostra e do forno: a geometria do porta-amostra influencia na transferência de calor entre a atmosfera e a amostra, alterando a quantidade de calor transferida para o centro da amostra e o empacotamento da amostra. A geometria do forno influencia na condução de gás da atmosfera reacional;
- d) Composição do porta-amostra: a composição determina a quantidade de calor transferida entre o porta-amostra e a amostra.

Fatores provenientes das características das amostras:

- a) Quantidade de amostra: a quantidade de amostra influencia o processo de condução de calor e o empacotamento de partículas;

- b) Tamanho de partículas: quanto menor a partícula, menor será a energia necessária para promover a degradação, portanto, menor a temperatura de processo;
- c) Calor de reação: influência na quantidade de calor necessária para iniciar a degradação;
- d) Empacotamento da amostra: uma amostra mais bem distribuída, ou seja, com pequeno empacotamento, facilita a transferência de calor da atmosfera reacional para a amostra por convecção;
- e) Condutividade térmica do material.

Como fontes de erro, pode-se citar descalibração da balança, medidor de temperatura em local inadequado, reação da amostra com o porta-amostra, falta de calibração, ambiente da termobalança e condensação na termobalança.

Método Ozawa

O método Ozawa (OZAWA, 1965) é um método utilizado na obtenção de parâmetros cinéticos de uma reação através da termogravimetria, como, por exemplo, a energia de ativação. Este método é uma proposta de um método integral similar, porém mais simples, ao método proposto por Doyle (1961).

Conforme discutido por Moreno et al. (2006), considerando-se um sólido sob degradação térmica, segundo a reação $aA_{(s)} + bB_{(s)} + cC_{(g)}$, se a decomposição do sólido se inicia a uma temperatura T_0 e é realizada pela termogravimetria com um acréscimo de temperatura linear ($T = T_0 + \Delta T$), onde $\frac{dT}{dt}$ é a razão de aquecimento, então a taxa de consumo do reagente $A \frac{d}{dt}$, pode ser definida como

$$\frac{d}{dt} f k T \quad (1)$$

sendo $\frac{m_0}{m_0 - m_f}$ a fração de A que se decompõe. Nesta equação, m é a massa da amostra, sendo os subscritos 0 e f referem-se respectivamente ao início e ao fim da perda de massa por decomposição térmica. As funções $f(\cdot)$ e $k(T)$ são, respectivamente, funções de conversão e de temperatura. De maneira geral, a dependência da temperatura com a taxa de perda de massa está relacionado através da equação de Arrhenius:

$$k T = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

onde E_a é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial e R a constante dos gases. A forma mais simples e mais utilizada para $f(\cdot)$ é

$$f = 1 - \alpha^n \quad (3)$$

onde n é a ordem de reação. Substituindo as equações 2 e 3 na equação 1 obtém-se

$$\frac{d}{dt} \frac{d}{dT} 1 - \alpha^n = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Integrando-se a equação 4 de uma temperatura inicial (T_0), correspondente ao grau de conversão inicial ($\alpha = 0$), para uma temperatura (T), que corresponde a qualquer grau de conversão ($\alpha > 0$), resulta a equação 5

$$\frac{d}{d\alpha} \frac{d}{dT} \frac{1 - \alpha^n}{1 - \alpha^n} = \frac{A}{T_0} \exp \frac{E_a}{RT} dT \quad (5)$$

O termo da direita de equação 5 pode ser resolvido utilizando a seguinte expansão por série de potências

$$F = \frac{d}{f} \frac{AE_a}{R} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{R} \frac{e^{-x}}{x^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} - \dots \right) \quad (6)$$

onde $x = \frac{E_a}{RT}$. O logaritmo da expansão foi usado por Doyle, segundo WENDLANDT (1986), para obter a equação

$$F = \frac{d}{f} \frac{AE_a}{RT} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_a}{RT} p \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

O termo $p \frac{E_a}{RT}$ na equação 7 é a temperatura integral definida por Doyle, segundo WENDLANDT (1986), para $20 < \frac{E_a}{RT} < 60$. Como esta equação envolve uma integração exponencial que envolve uma sucessão de correlações matemáticas, o método integral de Ozawa (1965) utiliza a aproximação linear de Doyle de $p \frac{E_a}{RT}$ dado pela equação 8 para obter a equação 9.

$$\ln p \frac{E_a}{RT} = 5.3305 - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

$$\ln \ln \frac{AE_a}{R} = 5.3305 - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \ln F \quad (9)$$

Para um grau de conversão constante, ou seja constante, a curva de \ln versus $1/T$, obtida das curvas TG em várias razões de aquecimento constantes () resulta em uma linha reta cujo coeficiente angular é aproximadamente $1.0516 \frac{E_a}{R}$ e o coeficiente angular é aproximadamente $\ln \frac{AE_a}{R} - 5.3305 \ln F$

Materiais e métodos

Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de cascas de arroz (*Oryza sativa*), variedade agulhinha, origem indiana, e variedade cateto, origem nipônica.

Métodos

Termogravimetria

Com o objetivo de determinar o comportamento de perda de massa na faixa de temperatura de queima e processo das cascas de arroz, foram realizadas termogravimetrias em ambas as variedades de arroz em atmosfera de ar sintético.

As análises foram realizadas em uma balança termogravimétrica modelo TGA Q500, TA Instruments, USA, de temperatura ambiente até 700 °C, com massa de amostra em torno de 10 mg, com razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

As análises foram realizadas com vazão de nitrogênio gasoso para proteção da balança de 40 mL.min⁻¹; vazão de ar sintético no forno de 60 mL.min⁻¹ amostra em formato de cascas cortadas, massa de amostra em torno de 6,0mg e em porta-amostra de platina.

A partir da técnica obtiveram-se gráficos com curvas de porcentagem de massa (em %) por temperatura (em °C), denominadas curvas TG.

Calcinação em mufla das cascas de arroz

As cascas de arroz foram calcinadas em mufla modelo EDG3P-S, marca EDG Equipamentos, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 500°C, mantendo-se nesta temperatura por 1 ou 2 h. Esta temperatura foi escolhida a partir dos resultados de termogravimetria.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As cinzas das cascas de arroz calcinadas em mufla foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho.

Como referência para comparação dos espectros, foi realizada uma análise de uma amostra de sílica 99,5%.

Para a realização das análises, foram feitas pastilhas de sal de KBr, na proporção de 100 mg de KBr para 1 mg de amostra.

Os espectros foram obtidos com 16 scans e resolução de 2 cm⁻¹ em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Spectrum 1000, marca Perkin Elmer.

Resultados e discussão

Termogravimetria

Os resultados de termogravimetria são apresentados a seguir segundo tipo de arroz, primeiramente cascas de arroz agulhinha, seguido dos resultados para cascas de arroz cateto.

Casca de arroz tipo agulhinha

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos da termogravimetria da casca de arroz agulhinha.

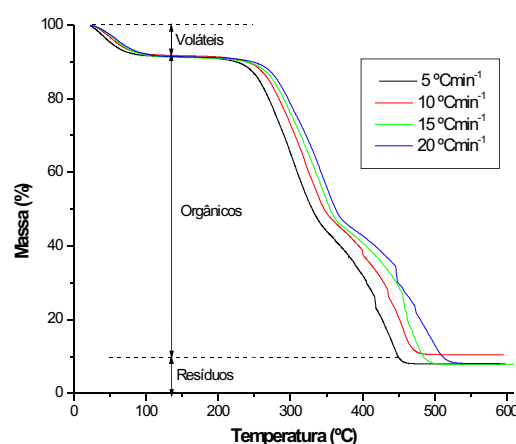


Fig. 1 - Curvas TG da casca de arroz variedade agulhinha em atmosfera de ar sintético.

A primeira perda de massa equivale à saída de voláteis presentes na amostra. De acordo com a figura, a queima dos compostos orgânicos inicia-se aproximadamente a 190 °C, para uma razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, deslocando-se esta temperatura com o aumento da razão de aquecimento.

A partir do momento que a porcentagem de massa atinge o segundo patamar, toda a parte orgânica da casca foi queimada, restando majoritariamente compostos inorgânicos, sendo a sílica um deles.

Observou-se que para a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, à temperatura de 500°C a casca de arroz agulhinha já havia sido totalmente queimada, escolhendo-se esta temperatura para calcinação em mufla.

Exceto para $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, os resíduos inorgânicos correspondem a aproximadamente 8% da massa da casca de arroz.

Pela Tabela 1, é possível observar que, para todas as amostras, a porcentagem de massa dos compostos voláteis apresentou pequena variação. Entretanto, a porcentagem de massa dos compostos inorgânicos possui uma alta variância, dado os altos valores de erro padrão e desvio padrão.

Casca de arroz tipo cateto

A Figura 2 apresenta o resultado da termogravimetria da casca de arroz cateto.

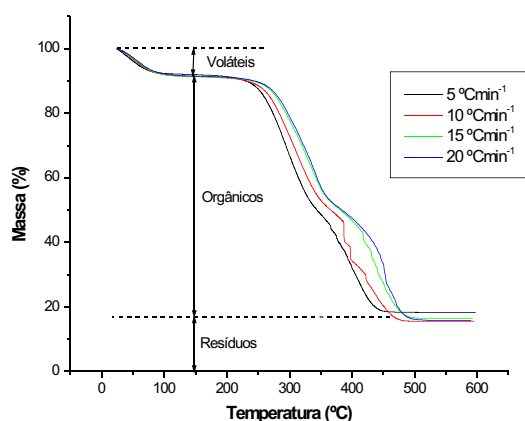


Fig. 2 - Curvas TG da casca de arroz variedade cateto em atmosfera de ar sintético.

Da Figura 2 é possível se observar os dois patamares de temperatura, o primeiro que representa a evaporação de compostos voláteis e o segundo que representa a queima completa de todo o composto orgânico presente na casca.

Os resíduos inorgânicos correspondem em média a 16,52% em massa da casca de arroz. Também foi observado que para a casca de arroz cateto, na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, à temperatura de 500°C a casca já havia sido totalmente queimada em mufla.

A temperatura de início de queima do material orgânico é de aproximadamente 200°C .

Tabela 1: Estatística descritiva das porcentagens de massa dos compostos voláteis e resíduos inorgânicos para a variedade agulhinha.

Cascas de arroz	Perdas de massa	Media (%)	Desvio padrão (%)	Erro padrão da media (%)	Valor máximo (%)	Valor mínimo (%)	Numero de amostras
Agulhinha	Voláteis	8,54	0,22	0,11	8,77	8,55	4
	Inorgânicos	8,60	1,26	0,63	10,48	7,82	4
Cateto	Voláteis	8,51	0,29	0,14	8,73	8,10	4
	Inorgânicos	16,52	1,21	0,60	18,24	15,57	4

As porcentagens de massa de resíduos inorgânicos, diferentemente dos voláteis, apresentaram altos valores de desvio padrão.

Comparando-se os valores de resíduos inorgânicos de arroz agulhinha (8,60%) e cateto (16,52%), observa-se nítida diferença das quantidades de resíduos, o que ocorre devido às diferenças de variedade, condições de plantio, clima e safra.

Energia de ativação

A energia de ativação (E_a) da queima da casca de arroz de ambas as variedades foi calculada pelo Método Ozawa (OZAWA, 1965). Entretanto, ao invés de utilizar toda a curva TG, os dados utilizados para o cálculo foram referentes às conversões de 5 e 10 % de massa. A justificativa encontra-se no fato de que a partir desta faixa de conversão, o processo de degradação da matéria orgânica se torna irreversível, sendo, portanto, a etapa determinante do início da reação de queima.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os gráficos de do logaritmo da razão de aquecimento ($\ln()$) pelo recíproco da temperatura ($1/T$), para determinação da energia de ativação seguindo o método de Ozawa (equação 9). Observa-se um ajuste apropriado dos resultados experimentais ao método para as conversões de 5 e 10%.

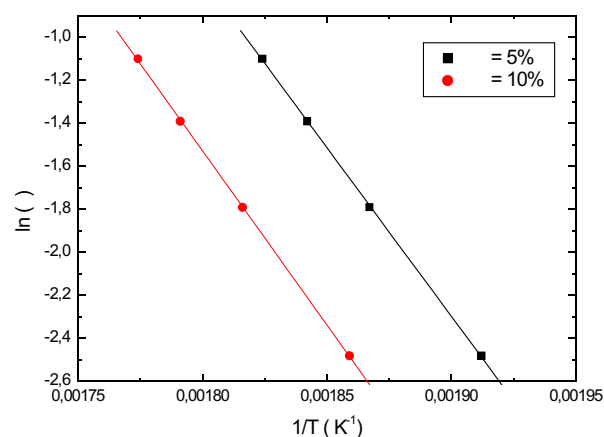


Fig. 3 - Gráfico de logaritmo da razão de aquecimento ($\ln()$) pelo recíproco da temperatura para determinação da energia de ativação da casca de arroz agulhinha.

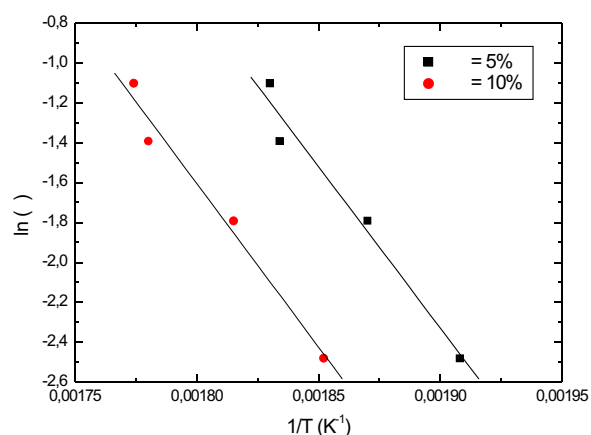


Fig. 4 - Gráfico de logaritmo da razão de aquecimento ($\ln()$) pelo recíproco da temperatura para determinação da energia de ativação para casca de arroz cateto.

A Tabela 2 mostra as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais das duas variedades de arroz calculados a partir do método de Ozawa (equação 9), mostrando uma maior energia de ativação do processo inicial de queima para o arroz cateto.

Tabela 2: Energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) do processo de queima para as duas variedades de arroz

Tipo de casca de arroz	E_a (kJmol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
Agulhinha	126,7	30,41
Cateto	144,1	30,36

Caracterização da sílica

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A partir das cinzas obtidas da calcinação na mufla foram obtidos espectros no infravermelho, com o objetivo de caracterizar, de maneira qualitativa, as cinzas de casca de arroz.

A Figura 5 ilustra os espectros obtidos da sílica comercial (pureza de 99,5%) e das cinzas das cascas de arroz do tipo agulhinha.

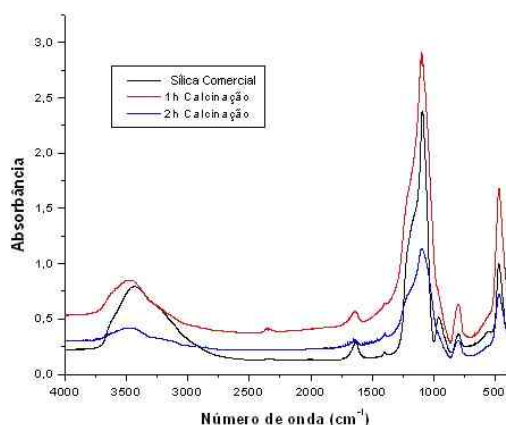


Fig. 5 - Espectros da sílica pura e da cinza da casca de arroz variedade agulhinha.

Comparando-se os espectros de infravermelho das cinzas, obtidas a partir da queima da casca de arroz, com o espectro da sílica 99,5%, observou-se uma estreita correlação de sinais, em que os números de onda dos espectros estão correspondentes em toda a faixa espectral analisada. Este resultado confirma a presença de sílica na casca de arroz.

A Figura 6 ilustra os espectros da sílica pura com a sílica da casca de arroz da variedade cateto.

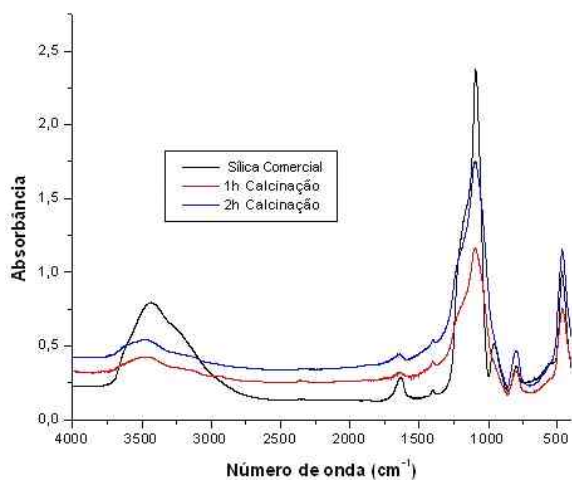


Fig. 6 - Espectros da sílica pura e da cinza da casca de arroz variedade cateto.

De maneira similar à casca de arroz tipo agulhinha, a ocorrência de picos de absorbância nos mesmos números de onda indica a presença de sílica na casca de arroz da variedade cateto. O sinal intenso característico em 1080 cm⁻¹, das Figuras 5 e 6, referente à ligação Si-O-Si (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000) é nitidamente observado nos espectros.

Realizou-se comparativamente com tempos distintos de patamar de calcinação. Não houve diferenças significativas entre os espectros obtidos após 1 e 2h de calcinação. A partir deste resultado, padronizou-se com o tempo de uma hora de patamar de calcinação para todas as amostras para a obtenção de sílica, para melhor comparação de resultados.

Conclusões

A partir dos resultados de termogravimetria observaram-se diferenças nas quantidades de resíduos entre diferentes tipos de casca de arroz, cerca de 8% para a variedade agulhinha e 16% para a variedade cateto. A técnica também proporcionou escolher as temperaturas de queima e calcular as energias de ativação para o início do processo de queima.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq PIBIC pela bolsa de iniciação científica e à Embrapa Instrumentação Agropecuária pelo financiamento das pesquisas.

Referências

- DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Comparative study of silica obtained from acid leaching of rice husk and the silica obtained by thermal treatment of rice husk ash. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.
- DOYLE, C. D. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. *Analytical Chemistry*, [S.l.], v. 33, n. 1, p. 77-79, 1961.
- GALLO, J. R.; FURLANI, P. R.; BAYAGLIA, O. C.; HIROCE, R. *Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 26, n. 3, 1974.
- HOUSTON, D. F. Rice Hull. In: RICE Chemistry and Technology. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 301-352.
- IMPORTÂNCIA econômica, agrícola e alimentar do arroz no Brasil. In: PEREIRA, D. P.; BANDEIRA, D. L.; QUINCOZES, E. da R. F. (Ed.). *Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil*. 2005. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHT/ML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>>. Acesso em: 29 jun. 2007
- KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TIB) burner. *Powder Technol.*, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 63-67, 1985.
- MORENO, R. M. B.; DE MEDEIROS E. S.; FERREIRA, F. C.; ALVES, N.; GONCALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC Hevea rubber clones using Flynn-Wall-Ozawa approach. *Plastics Rubber and Composites*, [S.l.], v. 35, n. 1, p. 15-21, 2006.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, **Bulletin of Chemical Society Japan**, [S. l.], v. 38, p. 1881-1886, 1965.

ROMANO, J. S.; RODRIGUES, F. A.; BERNARDI, L.T.; RODRIGUES, J. A. SEGRE, N. 'Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: A comparative study'. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 41, n. 6, p. 1775-1779, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. [S. l.]: LTC, 2000, p. 71-77.

SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. Sílica Derived from Burned Rice Hulls, **Materials Research**, São Carlos, v. 5, n. 4, p. 467-474, 2002.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1986. p. 9-86.

Comunicado Técnico, 89

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: 16 3374 2477

Fax: 16 3372 5958

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2007: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Revisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane

Editoração eletrônica: Valentim Monzane